Über Derivate des Biphenyls.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Hugo Keller

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1911.

Über Derivate des Biphenyls.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Hugo Keller
aus München.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1911.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545816_0024

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Privatdozent Dr. W. Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und stets hilfsbereiter Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Ezellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Präparative Darstellung von Biphenyl	9
Nitrierung von Biphenyl	12
Reduktion von o- und p-Nitrobiphenyl	14
Methylierte Aminobiphenyle	17
Dimethyl-p-aminobiphenyl	17
Dimethyl-o-aminobiphenyl	19
Tetramethyl-o,o'-diaminobiphenyl	21
Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl	22
Nitrosierungsprodukte der methylierten Aminobiphenyle	24
m-Nitro-dimethyl-p-aminobiphenyl	26
m-Amino-dimethyl-p-aminobiphenyl	28
Tetramethyl-m,p-diaminobiphenyl	29
2,8-Dinitroso-5,11-Tetramethyldiaminobiphenyl	30
Hydroxylderivate des Biphenyls und ihre Eigenschaften	31
p-Oxybiphenyl	31
3-Nitro-4-oxybiphenyl	32
2,8-Dioxybiphenyl (o,o'-Biphenol)	33
3,5,9,11-Tetrabrom-2,8-dioxybiphenyl	34
3,5,9,11-Tetranitro-2,8-dioxybiphenyl	35
2,8-Dioxy-5,11-dinitrosobiphenyl	35
o,o'-Dimethoxybiphenyl	37
2,10-Dioxybiphenyl (o,p'-Biphenol)	38
Orthochinoide Derivate des Biphenyls	38
o,o'-Diphenochinon und Biphenylensuperoxyd	39
o,o'-Diphenochinondichlordiimid	41
o,p'-Diphenochinondichlordiimid	42
Chinhydron aus o,o'-Biphenol und Benzochinon	43
Versuche zur Darstellung von p-Nitrosobiphenyl	44
Indophenol aus p-Amino-p'-oxybiphenyl und Phenol	46

Über Derivate des Biphenyls.

Von den Derivaten des Biphenyls hat eines, das Benzidin, seit langem eine aufserordentliche Bedeutung für die Technik gewonnen. Seine eigentümliche, analogielose Bildungsweise aus Hydrazobenzol durch die sogenannte Benzidinumlagerung hat auch in hohem Mafse das Interesse der wissenschaftlichen Chemiker erregt. Um so merkwürdiger mufs es erscheinen, dafs unsere Kenntnisse über andere Biphenylderivate, zum Teil über die einfachsten, noch recht lückenhaft sind. Meine Untersuchungen, deren Ergebnisse im nachfolgenden zusammengestellt sind, haben sich nun der Hauptsache nach damit beschäftigt, einen Teil dieser Lücken auszufüllen. Ich habe mir ferner die Aufgabe gestellt, festzustellen, ob gewisse Analogien zwischen einzelnen Stellungen im Biphenyl- und im Benzolmolekül bestehen; z. B. in der p-p′-Stellung des ersteren und der 1,4-Stellung des letzteren; in der o-o′-Stellung des Biphenyls und der 1,2-Stellung des Benzols usw.

Darstellung von Biphenyl.

Ein Hauptgrund, weshalb das Biphenyl noch ungenügend bearbeitet ist, mag wohl der sein, dafs es in gröfserer Menge nicht leicht erhalten wird und dafs sein Preis deshalb ein aufserordentlich hoher ist. Im folgenden sei nun eine genaue Beschreibung einer Darstellungsweise für Biphenyl gegeben, nach der es leicht gelingt, beliebige Mengen von Biphenyl zu erhalten.

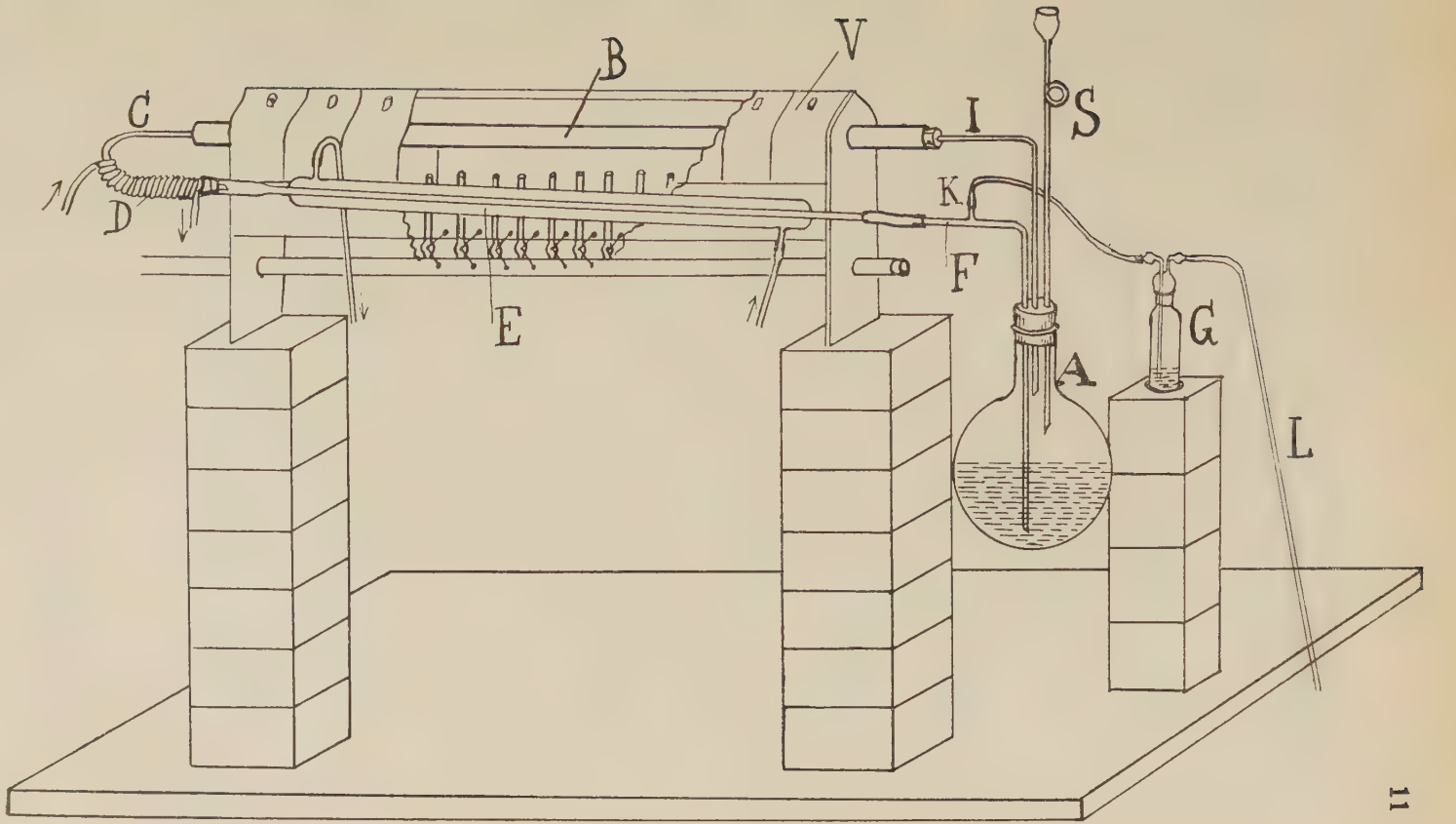
Von den bekannten Methoden kommt als brauchbar einzig die von Berthelot herrührende in Betracht. Berthelot[1]) fand, dafs beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Porzellanrohr Biphenyl entstand. Von dieser Tatsache ausgehend, konstruierten La Coste und Sorger[2]), ferner Lüddens[3]) und Schulz[4]) Apparate zur Darstellung von Biphenyl, die aber alle an dem Übelstand leiden, dafs sie viel zu kompliziert sind und einer ständigen Aufsicht bedürfen. Am besten erwies sich die Methode von E. Fischer[5]), dessen Apparat mit einigen Verbesserungen benutzt wurde.

Der Siedekolben A (siehe Abbildung) von etwa 1½ Liter Inhalt, der sich auf einem Wasserbad befindet, enthält etwa 800 g Benzol. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht das Sicherheitsrohr S, durch die zweite Bohrung die Röhre I; diese führt zum eisernen Rohr B, welches in einem gut wirkenden Verbrennungsofen V zur hellen Rotglut erhitzt wird. Das Rohr B ist aus Schmiedeisen und hat ungefähr 30 mm lichte Weite und 1,2 m Länge. An dasselbe ist das etwa 5 mm weite, gebogene Rohrstück C angeschmiedet. Dieses Rohrstück C ist vor der Einmündung in den Liebigschen Kühler E auf eine Strecke von ca. 20 cm mit einem Bleirohr D umwickelt, durch welches kaltes Wasser fliefst. So vermeidet man das lästige, fortwährende Verkohlen des Stopfens am Kühler E.

Aus dem Siedekolben A gelangen die Benzoldämpfe durch das Rohr I in das glühende Rohr B und werden hier zum Teil in Biphenyl, Wasserstoff und andere Produkte verwandelt. Das unveränderte Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Biphenyl durch das Rohrstück C in den Kühler E und fliefst dann durch Rohr F, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben A zurück. Das Rohr K gestattet dem gebildeten Wasserstoff den Austritt aus dem Apparat. K wird mit einer Waschflasche G, die als Blasenzähler funktioniert, verbunden. Das

---

1) Zeitschrift für Chemie 1866, 707.
2) Annalen d. Chem. 230, 5.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 870 (1875) und Ann. d. Chem. 209, 339.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 547 (1876).
5) Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate 7. Aufl. (1905) Seite 63.


B
V
C
I
S
K
D
F
E
G
A
L

Rohr L führt von G. zu einem am Boden stehenden gröfseren Gefäfs.

Sollte sich aus irgend einem Grunde das Rohr B verstopfen, so wird durch den Überdruck in A das Benzol durch I und K nach G und von da nach dem Sicherheitsgefäfs auf dem Boden geleitet, so dafs keine Explosion und kein Brand entstehen kann, was bei der Anordnung nach Fischer[6]), wo K offen ist, sehr leicht eintreten kann und auch tatsächlich einmal eingetreten ist.

Der Apparat funktioniert kontinuierlich und braucht, wenn er richtig im Gang ist, d. h. wenn durch G pro Sekunde ungefähr eine Blase entweicht, keine Aufsicht mehr.

Der Kolbeninhalt besteht nach Beendigung der Operation (der Apparat war täglich etwa 9 Stunden im Betrieb) aus einer ziemlich konzentrierten Lösung von Biphenyl in Benzol. Man destilliert das Benzol am besten im Ölbad ab, wobei man bis 220° geht und fraktioniert den Rückstand über freier Flamme. Das Biphenyl siedet bei 256° und erstarrt in der Vorlage zu einem schwach gelblich gefärbten Kristallbrei. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es weifse, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 70,5°. Für meine Zwecke erwies sich das einmal fraktionierte Biphenyl rein genug. Ich erhielt im Durchschnitt pro Tag (neunstündiges Erhitzen) 180—200 g Biphenyl.

Nitrierung des Biphenyls.

o- und p-Mononitrobiphenyl.

Während die Nitrierung des Benzols technisch im gröfsten Mafsstab und ohne jede Schwierigkeit ausgeführt werden kann, begegnet man beim Biphenyl bereits bei der Nitrierung gewissen Schwierigkeiten. Schulz[7]) und Hübner[8]) gaben Vorschriften für die Darstellung von p-Mononitrobiphenyl, die nach meinen Erfahrungen aber durchaus unbefriedigende Resultate liefern. Da-

6) loc. cit.
7) Ann. d. Chem. 174, 210.
8) Ann. d. Chem. 209, 340.

gegen hat sich eine Darstellungsweise von Lüddens[9]) als anwendbar erwiesen. In Anlehnung an diese Vorschrift hat sich nach meinen Erfahrungen folgendes Verfahren bei der Darstellung von Mononitrobiphenyl bewährt:

20 g Biphenyl wurden in 200 g Eisessig heifs gelöst; die Flüssigkeit wurde auf 60° abkühlen lassen und dazu eine Mischung von 160 g rauchender Salpetersäure und 160 g Eisessig, die noch nicht erkaltet war, zugegeben. Unter Entwicklung dicker, roter, nitroser Dämpfe tritt nach einigem Stehen eine ziemlich heftige Reaktion ein. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit ziemlich erkaltet ist (25—30°), kratzt man mit einem Glasstab und läfst an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Dabei scheidet sich das p-Mononitrobiphenyl in prächtig ausgebildeten, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° aus.

Ich erhielt so aus 6 Portionen à 50 g Biphenyl = 300 g im Durchschnitt 230 g p-Mononitrobiphenyl, was einer Ausbeute von ungefähr 60% der Theorie entspricht. Die Anwendung gröfserer Mengen als 50 g Biphenyl in einer Portion verschlechtert die Ausbeute wesentlich.

Die Trennung von p-Mononitrobiphenyl und o-Mononitrobiphenyl geschah auf folgende Weise:

Das auskristallisierte p-Mononitrobiphenyl wurde abfiltriert und die Eisessig-Salpetersäurelösung mit Wasser versetzt. Dabei fiel nochmals p-Mononitrobiphenyl aus; durch weiteren, vorsichtigen Zusatz von Wasser konnte die Ausscheidung vervollständigt werden, bis das ausfallende Produkt nicht mehr ganz fest, sondern schmierig war. Dann wurde filtriert, das Filtrat mit viel Wasser gefällt und das dabei ausgeschiedene, dickflüssige Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Das o-Mononitrobiphenyl geht unter 22 mm Druck bei 198°, unter 36 mm bei 204° als hellgelbes Öl über, das beim Reiben oder Impfen zu tafelförmig vereinigten, spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkt 37° erstarrt.

---

9) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 871 (1875).

0,2807 g Substanz ergaben 18 ccm N (17° 724 mm).

Ber. für $C_{12}H_9NO_2$:	Gef.:
N 7,04%	7,19%

Es wurden so bei der Nitrierung von 1 kg Biphenyl ungefähr 200 g o-Mononitrobiphenyl erhalten.

Der Destillationsrückstand enthielt ein Oxynitrobiphenyl, das mit starker Kalilauge ein leuchtend rotes Kaliumsalz gab, das aber nicht näher untersucht wurde.

Nitriert man Biphenyl ohne Zusatz von Eisessig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man fast ausschliefslich p-p'-Dinitrobiphenyl.

Reduktion von o- und p-Nitrobiphenyl.

Die Reduktion von p-Mononitrobiphenyl kann, wie Schlenk und Weickel[10]) gezeigt haben, ohne Schwierigkeit mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt werden. Unter denselben Verhältnissen führt die Reduktion von o-Mononitrobiphenyl zu einem chlorhaltigen o-Aminobiphenyl, wie Hübner und Lüddens[11]) gezeigt haben. Da die von Graebe und Rateanu[12]) angegebene Methode der Darstellung von o-Aminobiphenyl, welche vom Fluoren ausgehend über das Fluorenon, die o-Biphenylmethylsäure, Amid der o-Biphenylmethylsäure zum o-Aminobiphenyl führt, nicht nur sehr zeitraubend ist, sondern begreiflicherweise auch sehr schlechte Ausbeuten gibt, so habe ich nach einer Methode gesucht, das mir in gröfserer Menge zur Verfügung stehende o-Mononitrobiphenyl unter Vermeidung gleichzeitiger Kernchlorierung zu reduzieren.

Dieses Ziel erreichte ich bei Anwendung ätherischer Zinnchlorürlösung, wie sie von Dimroth[13]) für Reduktionen verwendet wurde.

50 g o-Mononitrobiphenyl wurden in einem geräumigen Kolben mit 1 Liter ätherischer Zinnchlorürlösung (1 Liter enthaltend 210 g $SnCl_2 . 2H_2O$) übergossen und bis zum Eintritt der

10) Ann. d. Chem. 368, 303,

11) Ann. d. Chem. 209, 349 und Ber. d. d. chem. Ges. 8, 872 (1875).

12) Ann. d. Chem. 279, 257.

13) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2377 (1907). Siehe auch Pfister, Dissertation München 1909.

Reaktion schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das Zinndoppelsalz in schönen, farblosen, viereckigen Blättchen ab, die abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt wurden. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wurde beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fest, ebenso erstarrte es beim Impfen zu sehr schönen, büschelförmig vereinigten Nädelchen. Chlor enthielt es nach der Analyse keines.

Es wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert und bildete dann weifse, spiefsige Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49 °, den auch Heusler[14]) angibt, der das o-Aminobiphenyl durch Erhitzen von Diazoaminobenzol mit 9 Teilen Paraffinöl auf 150 ° erhielt.[15])

Nach Graebe und Rateanu[16]) schmilzt o-Aminobiphenyl bei 44,5 °, nach Hübner[17]) bei 44—45 °.

Bevor ich die oben beschriebene Methode als brauchbar erkannt hatte, suchte ich die Reduktion von o-Nitrobiphenyl nach Hübner[18]) mit Stanniol und Eisessig, in einem anderen Falle mit Natriumdisulfid zu bewerkstelligen. Die Reduktion mit Natriumdisulfid führte zwar zu o-Aminobiphenyl, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute.

Reduktion mit Zinn und Eisessig: 100 g o-Nitrobiphenyl wurden in 300 ccm Eisessig gelöst und in die siedende Lösung nach und nach 120 g Stanniol eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das o-Aminobiphenyl ging nur sehr spärlich über. (In 8 Stunden etwa 2 g.) Die Destillation wurde daher unterbrochen, der Rückstand ausgeäthert, der Äther verdampft und der hinterbleibende Abdampfrückstand mit ver-

---

14) Ann. d. Chem. 260, 236.
15) loc. cit.
16) Ann. d. Chem. 279, 266.
17) Ann. d. Chem. 209, 351.
18) loc. cit.

dünnter Salzsäure ausgekocht, um o-Aminobiphenyl herauszuziehen.

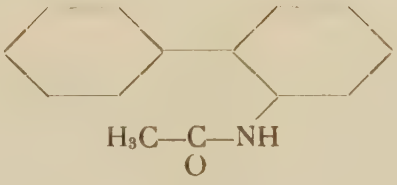
Die schmierige, zurückbleibende Masse wurde mit Wasser ausgekocht, das beim Erkalten ganz schwach rötlich gefärbte Nadeln fallen liefs. Sie zeigten den Schmelzpunkt 118—119°.

Schmelzpunkt des Acetyl-o-aminobiphenyls nach Graebe und Rateanu[19]) 117,5°.

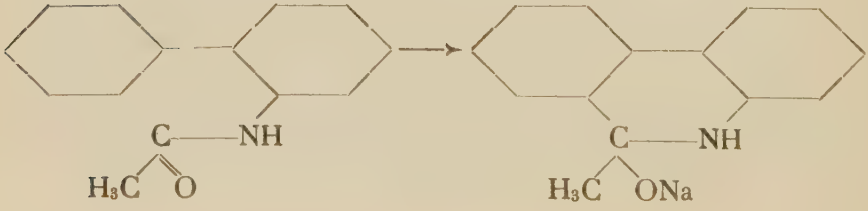
0,2210 g Subst. ergaben 13,6 ccm N (18° 717 mm).

Ber. für $C_{14}H_{13}NO$:	Gef.:
N 6,63%	6,81%

Das Hauptprodukt, das bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig entsteht, ist also Acetyl-o-aminobiphenyl.



Um diese Verbindung zu verseifen, wurde sie 6 Stunden mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Natronlauge gefällt. Dabei schied sich nun nicht o-Aminobiphenyl aus, sondern ein Natriumsalz, dessen Bildung vermutlich durch Ringschluss und Umlagerung



zu erklären ist.

---

19) Ann. d. Chem. 279, 266.

Die Reduktion mit Natriumdisulfid wurde in folgender Weise ausgeführt:

Entsprechend dem Verfahren, nach welchem Kunz[20]) Nitrobenzol zu Anilin reduziert, wurden 60 g o-Nitrobiphenyl mit einer Lösung von Natriumdisulfid (dargestellt durch Auflösen von 16 g Schwefel in einer Lösung von 120 g kristallisiertem Natriumsulfid in 100 ccm Wasser) 24 Stunden gekocht.

Das resultierende rote Öl wurde ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Bei Zugabe von ätherischer Salzsäure fiel nun in verhältnismäfsig kleiner Menge das Chlorhydrat des o-Aminobiphenyls aus, das aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurde.

0,2204 g Subst. ergaben 14,0 ccm N (19° 717 mm).

Ber. für $C_{12}H_{12}NCl$:	Gef.:
N 6,81%	7,00%

Die Hauptmenge ist unverändertes o-Nitrobiphenyl.

Dimethyl-p-Aminobiphenyl.

Die dem Dimethylanilin entsprechende Verbindung der Biphenylreihe, das Dimethyl-p-Aminobiphenyl, war bis jetzt noch nicht bekannt. Seine Darstellung und seine Eigenschaften sind in folgendem beschrieben.

25 g p-Aminobiphenyl wurden in 300 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt. Dazu wurden unter gleichzeitigem Turbinieren in kleinen Portionen abwechselnd 120 g Kaliumkarbonat und 100 g Dimethylsulfat so zugesetzt, dafs die Flüssigkeit immer alkalisch blieb. Nachdem ungefähr drei Viertel der angegebenen Mengen von Kaliumkarbonat und Dimethylsulfat in der beschriebenen Weise zugegeben waren, fing das Öl an, fest zu werden. Nach Zugabe der ganzen

---

20) D.R.P. Nr. 144809 (1903).

Mengen wurde noch eine Stunde gerührt, erkalten lassen und das nunmehr völlig feste Reaktionsprodukt abgesaugt. Es wurde aus Methylalkohol umkristallisiert.

Es bildet ganz schwach gelbliche, perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 126°.

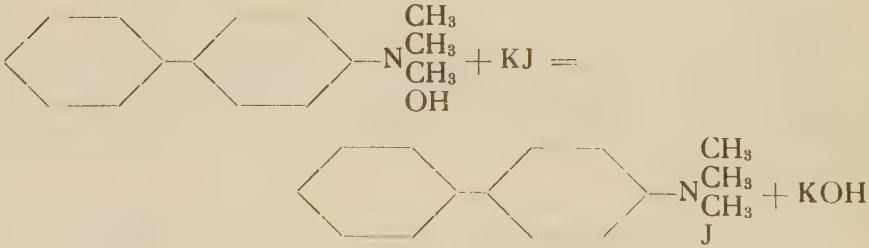
Es ist löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ferner in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

0,2589 g ergaben 16,8 ccm N (17° 718 mm),

0,2297 g „ 0,7172 g CO_2 und 0,1644 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{15}N$:	Gef.:
C 85,27%	85,16%
H 7,61%	8,00%
N 7,11%	7,21%

Das wässerige alkalische Filtrat vom Dimethyl-p-Aminobiphenyl enthält Biphenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd in wechselnder Menge. Es läfst sich als Jodid ausfällen durch Ansäuern der Lösung mit Essigsäure und Versetzen mit Jodkalium. Man erhält einen dicken, weifsen Niederschlag, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird.



Die Verbindung läfst sich aus Wasser, dem eine Spur Alkohol zugefügt wird, umkristallisieren. Sie besafs den Schmelzpunkt 219° und erwies sich als identisch mit dem Produkt, das man beim Kochen von p-Aminobiphenyl mit Methyljodid erhält.

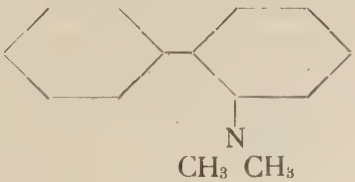
0,2732 g ergaben 0,5291 g CO_2 und 0,1374 g H_2O,
0,2964 g „ 11,2 ccm N (16° 718 mm),
0,3121 g „ 0,2148 g AgJ.

Ber. für $C_{15}H_{18}NJ$:	Gef.:
C 53,10%	52,82%
H 5,31%	5,62%
N 4,13%	4,21%
J 37,46%	37,20%

Da das Dimethyl-p-aminobiphenyl für verschiedene Versuche für mich ein wichtiges Ausgangsmaterial war, so habe ich auch das oben genannte Jodid zu dieser Verbindung verarbeitet, indem ich es in kleinen Portionen in ungefähr die gleiche Menge schmelzendes Kaliumhydroxyd eintrug, die Temperatur bis zum Schmelzen des Jodids steigerte und zehn Minuten erhielt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt und das Reaktionsprodukt aus Methylalkohol umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz zeigte den nämlichen Schmelzpunkt wie das oben beschriebene Dimethyl-p-aminobiphenyl, nämlich 126°.

Mit Eisenchlorid gibt die Verbindung keine Reaktion.

Dimethyl-o-aminobiphenyl.



Die Methylierung von o-Aminobiphenyl wurde auf zweierlei Arten ausgeführt.

1. Bei einem Versuch wurden 25 g o-Aminobiphenyl in 300 ccm Wasser suspendiert. Unter Erwärmen auf dem Wasserbad und unter gleichzeitigem Rühren wurden 120 g Kaliumkarbonat und 100 g Dimethylsulfat nach und nach so zugesetzt, dafs die Flüssigkeit immer alkalisch blieb. Nachdem die angegebenen Mengen von Kaliumkarbonat und Dimethylsulfat zugegeben waren, wurde noch 2 Stunden turbiniert und erkalten lassen. Das resultierende Öl wurde ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Das so erhaltene Dimethyl-o-aminobiphenyl geht bei 24 mm Druck bei 172°, bei gewöhnlichem Druck (729 mm) bei 273° unzersetzt als ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Zur Analyse wurde es durch Verreiben mit 70 proz. Überchlorsäure in sein in schönen weifsen Nadeln kristallisierendes Perchlorat übergeführt. Dasselbe verpufft heftig beim Erhitzen.

0,3220 g ergaben 13,7 ccm N (18° 724 mm).

Ber. für $C_{14}H_{16}NClO_4$:	Gef.:
N 4,70%	4,75%

2. Die zweite Methode der Methylierung mit Jodmethyl führt zu dem quartären Jodid, deshalb ist die erstere, die direkt das gewünschte Produkt liefert, vorzuziehen.

5 g o-Aminobiphenyl wurden mit 30 g Jodmethyl 7 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin wieder ausgefällt wurde.

Das Biphenyl-trimethyl-o-ammoniumjodid bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

0,2441 g ergaben 9,4 ccm N (16° 712 mm).

Ber. für $C_{15}H_{18}NJ$:	Gef.:
N 4,13%	4,26%

Tetramethyl-o,o'-diaminobiphenyl und Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl.

Von den Tetramethyldiaminobiphenylen sind bis jetzt in der Literatur nur das Tetramethylbenzidin[21]) und das Tetramethyldiphenylin[22]) beschrieben. Für die später zu erwähnenden Versuche (siehe Seite 25 und 30) benötigte ich das Tetramethyl-o,o'-di-

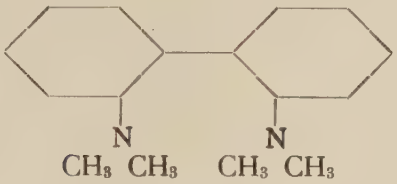
---

21) Michler und Pattinson, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2161 (1881) und Ber. d. d. chem. Ges. 17, 115 (1884), ferner Pinnow, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1403 (1899) und Rosenthal, D.R.P. Nr. 127179 und Nr. 127180.

22) Reuland, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3016 (1889).

aminobiphenyl und das Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl, deren Darstellung und Eigenschaften in folgendem kurz beschrieben werden sollen.

Tetramethyl-o,o'-diaminobiphenyl.



40 g o,o'-Diaminobiphenyl (dargestellt durch Reduktion des nach der eleganten Methode von Ullmann und Bielecki[23]) durch Verschmelzen von o-Chlornitrobenzol mit Kupferpulver erhaltenen o,o'-Dinitrobiphenyls nach den Angaben von Niementowski[24])) wurden in 700 ccm Wasser suspendiert, unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt und portionsweise mit 220 g Kaliumkarbonat und 220 g Dimethylsulfat im Laufe einer Stunde versetzt. Dann wurde noch eine Stunde unter Turbinieren auf dem Wasserbad erwärmt, rasch abgekühlt und das erstarrte Reaktionsprodukt abgesaugt.

Das Methylierungsprodukt läfst sich aus Methylalkohol gut umkristallisieren und zeigt den Schmelzpunkt 73°.

Es ist löslich in heifsem Alkohol, Ligroin und in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren.

0,3077 g ergaben 32,5 ccm N (17° 714 mm),
0,2702 g „ 0,7913 g CO_2 und 0,2072 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$:	Gef.:
C 80,00%	79,87%
H 8,33%	8,57%
N 11,66%	11,68%

23) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2176 (1901).
24) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3329 (1901).

Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl.

Die Gewinnung dieses Körpers in einigermafsen gröfserer Menge begegnete wegen der schlechten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien bedeutenden Schwierigkeiten. Ullmann und Bielecki[25]) stellten das m,m'-Dinitrobiphenyl nach ihrer bekannten Methode durch Verschmelzen von m-Jodnitrobenzol mit Kupferpulver (Naturkupfer C) dar und erhielten dabei nach ihren Angaben eine Ausbeute von 52%. Leider gelang es mir nie, auch bei sorgfältigstem Arbeiten und trotz vielfältiger Versuche bei dieser Methode eine Ausbeute von mehr als 25% zu erhalten. Ich suchte deshalb durch Variierung der Methode meine Ausbeuten zu verbessern, indem ich u. a. z. B. nicht das Kupferpulver in geschmolzenes m-Jodnitrobenzol, sondern in eine siedende Lösung von m-Jodnitrobenzol in Nitrobenzol eintrug. Doch gelang es mir auch dabei nicht, eine befriedigende Darstellungsweise für das m,m'-Dinitrobiphenyl zu finden. Bei einem anderen Versuch liefs ich Natriummetall in Pulverform auf eine Xylollösung von m-Jodnitrobenzol einwirken. Falls bei diesem Verfahren überhaupt m,m'-Dinitrobiphenyl entstand, waren die Ausbeuten noch geringer als die nach der Methode von Ullmann und Bielecki erhaltenen.

Die Reduktion zu m,m'-Diaminobiphenyl wurde nach den Angaben Brunner und Witts[26]) ausgeführt.

Dimethylsulfat wirkt auf dieses Diamin wesentlich träger ein als auf das o,o'-Diaminobiphenyl. Ich wandte deshalb an Stelle von Kaliumkarbonat verdünnte Natronlauge an. Trotzdem war die Zeitdauer, welche die Reaktion erforderte, verhältnismäfsig sehr lang.

20 g m,m'-Diaminobiphenyl wurden auf dem Wasserbad abwechselnd mit Natronlauge und Dimethylsulfat versetzt, bis

---

25) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2177 (1901).
26) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1028 (1887).

das zuerst vorhandene Öl vollständig in Lösung gegangen war, was ungefähr 10 Stunden in Anspruch nahm. Es wurde hiebei ein grofser Überschufs von Dimethylsulfat und Natronlauge angewandt, und zwar so viel, bis Natronlauge aus der Flüssigkeit nichts mehr ausfällte. Die erhaltene Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Jodkalium versetzt. Nach einigem Stehen schied sich das quartäre Jodid in prächtig flimmernden sechseckigen Blättchen ab. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkristallisiert.

0,2976 g ergaben 14,6 ccm N (20° 718 mm).

Ber. für $C_{18}H_{26}N_2J_2$:	Gef.:
N 5,34%	5,40%

Die Überführung in das freie tertiäre Amin geschah in diesem Falle durch einfache trockene Destillation im Vakuum. Bei 11 mm Druck ging zunächst bei 216° ein gelbes, zähes Öl über, das nach erneuter fraktionierter Destillation fast farblos erhalten wurde und bei 20 mm Druck den Siedepunkt 244° zeigte.

Die Substanz erstarrt auch beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht.

Mit Eisenchlorid gibt sie keine Reaktion.

0,2712 g ergaben 0,7976 g CO_2 und 0,2055 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$:	Gef.:
C 80,00%	80,02%
H 8,33%	8,47%

Das Tetramethyl-m,m′-diaminobiphenyl löst sich (ebenso wie Dimethylanilin) in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte nur langsam, rasch dagegen in der Wärme. Mit Überchlorsäure gibt es ein in schönen farblosen Nadeln kristallisierendes Perchlorat, das beim Erhitzen heftig verpufft.

0,2463 g ergaben 15,5 ccm N (20° 705 mm).

Ber. für $C_{16}H_{22}N_2Cl_2O_8$:	Gef.:
N 6,35%	6,80%

Versuche der Nitrosierung der im Vorausgehenden beschriebenen tertiären Basen.

Zu den merkwürdigsten Eigenschaften des Dimethylanilins gehört zweifellos sein Verhalten gegen salpetrige Säure, mit welcher es in glatter Reaktion p-Nitroso-dimethylanilin liefert. Bei der dem Dimethylanilin analogen Verbindung der Biphenylreihe, dem Dimethyl-p-amidobiphenyl, könnte nun eine entsprechende Reaktion zu einem p'-Nitroso-dimethyl-p-aminobiphenyl

führen, was mir um so eher möglich erschien, als die Existenz des Diphenochinons

und dessen Dichlordiimids dafür spricht, dafs die p-p'-Stellung im Biphenyl gewisse Ähnlichkeit mit der 1,4-Stellung im Benzol besitzen mufs. Meine diesbezüglichen Versuche ergaben jedoch, dafs das genannte Amin zwar wohl mit salpetriger Säure reagiert, jedoch nicht in dem Sinn, wie das Dimethylanilin, sondern wie das Dimethyl-p-toluidin. Letzteres bildet nämlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure, wie Pinnow[27]) gezeigt hat, o-Nitro-dimethyl-p-toluidin.

In Analogie hiemit erhielt ich aus Dimethyl-p-aminobiphenyl das m-Nitro-dimethyl-p-aminobiphenyl.

---

27) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1796 (1879); vgl. auch Menton, Ann. d. Chem. 263, 332.

Der orientierende Einfluſs der Dimethyl-aminogruppe, welcher bei der Reaktion der salpetrigen Säure mit Dimethylanilin das p-Kohlenstoffatom zu dem begünstigten macht, erstreckt sich also nicht auf die p'-Stellung im Biphenyl, sondern der zweite Benzolkern im Biphenyl wirkt nicht anders, wie die Substitution des Dimethylanilins mit einer Methylgruppe in p-Stellung.

Wurster und Riedel[27a]), ferner C. Suck[28]) auf Veranlassung v. Baeyers) haben die überraschende Tatsache festgestellt, daſs Dimethyl-o-toluidin mit salpetriger Säure überhaupt nicht reagiert, obwohl in dieser Verbindung die p-Stellung unbesetzt ist. Wie ich fand, verhält sich das Dimethyl-o-aminobiphenyl und ebenso das Tetramethyl-o,o'-diaminobiphenyl in ganz analoger Weise, d. h. es wurden beide Verbindungen von salpetriger Säure nicht angegriffen.

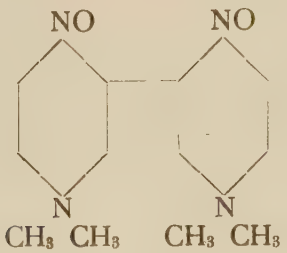
Da beim Dimethyl-o-toluidin von einer sterischen Hinderung bei dieser Reaktion wohl nicht die Rede sein kann, so blieb bisher für dieses merkwürdige Verhalten dieser Verbindung eigentlich nur die Erklärung, daſs das Ausbleiben der Reaktion der positivierenden Einwirkung der Methylgruppe zuzuschreiben ist. Daſs diese Erklärung aber nicht stichhaltig sein kann, geht aus dem Umstand hervor, daſs die Einführung einer Phenylgruppe (eines sogenannten negativen Restes) an Stelle der Methylgruppe, wie oben gesagt, das Verhalten nicht ändert. Wir haben es hier also zweifellos mit einer ihrer Natur nach bis jetzt gänzlich unbekannten Beeinflussung zu tun, wie solche z. B. bei den Untersuchungen über Chinhydrone mehrfach festgestellt sind.[29])

27a) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1796 (1879); vgl. auch Menton, Ann. d. Chem. 263, 332.

28) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1610 (1892).

29) So fanden Schlenk und Knorr, daſs die in m-Stellung substituierten Benzidinbasen, also z. B. m-Tolidin, keine teilchinoiden Salze bilden können, während die in o-Stellung substituierten, wie z. B. o-Tolidin, zur Bildung derartiger chinhydronartiger Salze sehr wohl befähigt sind. (Vgl. Ann. d. Chem. 368, 274.)

Das Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl dagegen gibt bei Einwirkung von salpetriger Säure glatt ein Nitrosoprodukt, dem entsprechend der Konstitution des Nitrosodimethylanilins die Struktur



zukommt.

m-Nitro-dimethyl-p-aminobiphenyl.

10 g Dimethyl-p-aminobiphenyl wurden in etwa 200 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit Eis gut gekühlt. Dazu liefs ich unter stetem Umschütteln ein Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser langsam zutropfen. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend tiefblau, wurde aber nach einiger Zeit wieder heller. Dabei schied sich ein gelber Niederschlag aus, der gegen Ende der Reaktion dunkler wurde, hauptsächlich der Teil, der an der Wand des Kolbens haftete. Nach zehn Minuten wurde der Niederschlag abgesaugt.

Schon beim Filtrieren bemerkte ich, dafs der gelbe Niederschlag wie mit einer tiefroten Verunreinigung durchsetzt war. Nach einer Zeit von ungefähr 15 Minuten war die ganze Masse auf dem Filter prachtvoll scharlachrot.

Verfolgt man den Übergang unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs die zuerst vorhandenen, schön ausgebildeten gelben Nadeln wahllos oft an verschiedenen Stellen gleichzeitig plötzlich verschwinden und an ihrer Stelle dann schöne, rote, sechseckige Kristalle auftreten. Die Umwandlung geht

dabei so rasch vor sich, dafs man ihren Verlauf mit dem Auge nicht verfolgen kann.

Der Umschlag der Farbe des Reaktionsproduktes ist also einer kristallographischen Modifikationsänderung zuzuschreiben, wobei der Ostwaldschen Regel entsprechend zuerst die labile, dann die stabile Form gebildet wird.

Die gelbe Modifikation ist dabei so labil, dafs sie sich auch bei vorsichtigster Behandlung nicht dauernd erhalten läfst.

Die rote Modifikation schmilzt bei 84°. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich und läfst sich aus absolutem Alkohol gut umkristallisieren.

I. 0,2656 g ergaben 27,6 ccm N (16° 717 mm),
0,2333 g „ 0,5920 g CO_2 und 0,1278 g H_2O,
II. 0,2601 g „ 27,8 ccm N (20° 718 mm).

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:		Gef.:	
		I.	II.
C	69,42%	69,21%	—
H	5,79%	6,13%	—
N	11,57%	11,55%	11,76%

Was die Konstitution der Verbindung anlangt, waren zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: Entweder konnte die Nitrogruppe in p'-Stellung eingetreten sein, entsprechend der Formel

I.

,

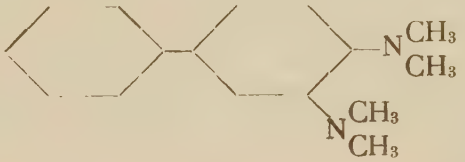
oder in o-Stellung zur Dimethylaminogruppe, entsprechend dem Schema

II.

Die Entscheidung darüber führte ich dadurch herbei, dafs ich die Substanz reduzierte und erschöpfend methylierte.

Besafs die Verbindung die Formel I, so mufste dabei das bekannte Tetramethylbenzidin erhalten werden, andernfalls eine andere Tetramethylverbindung.

Der von mir erhaltene Körper war mit dem Tetramethylbenzidin nicht identisch, er mufste also die Struktur



besitzen, was mit seinen Eigenschaften in bestem Einklang stand. Der Nitroverbindung kommt somit die Formel II zu.

Reduktion der Nitroverbindung zur Aminoverbindung.

19 g Nitrodimethylaminobiphenyl wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und in kleinen Portionen zu einer warmen Lösung von 90 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Es trat bei jedesmaligem Zusatz eine stürmische Reaktion ein. Beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz in schönen weifsen Blättchen aus. Sie wurden abfiltriert und in Wasser unter Zugabe von wenig Salzsäure in der Wärme gelöst. Dann wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrierte Lösung nahezu eingedampft. Dabei schied sich beim Erkalten das Chlorhydrat der Base in schönen, zu grofsen Büscheln vereinigten Nadeln aus. Die freie Base wurde mit Natronlauge gefällt, ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Sie geht bei 20 mm Druck bei 215,5° als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu vollkommen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 51° erstarrt.

Die Base ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser.

0,2219 g ergaben 0,6437 g CO_2 und 0,1509 g H_2O,
0,2854 g „ 33,4 ccm N (20° 719 mm).

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gef.:
C 79,25%	79,11%
H 7,55%	7,61%
N 13,20%	12,90%

Bei der Behandlung mit Überchlorsäure entsteht das Perchlorat der Base, das in schönen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° kristallisiert. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verpufft es.

0,1622 g ergaben 13,3 ccm N (17° 724 mm).

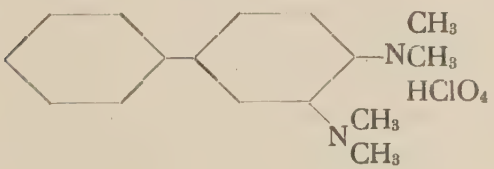
Ber. für $C_{14}H_{17}N_2ClO_4$:	Gef.:
N 8,69%	9,19%

Die alkoholische Lösung der Base gibt mit Ferrichlorid eine ziemlich dunkle, weinrote Färbung, was eine Bestätigung für meinen Schlufs bildet, dafs die beiden Aminogruppen sich in o-Stellung zu einander befinden.

Methylierung der Base.

5 g m-Amino-dimethyl-p-aminobiphenyl wurden in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 10 g Dimethylsulfat und 15 g Kaliumkarbonat in der bekannten Weise methyliert. Es resultierte ein Öl, das ausgeäthert wurde. Da die Substanzmenge zur Destillation im Vakum nicht ausreichte, wurde das reine Perchlorat zur Analyse dargestellt. Zu diesem Zwecke löste ich die Verbindung in 20 proz. Überchlorsäure in der Wärme. Beim Erkalten schied sich dann das Perchlorat in schönen, spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkt 189° aus. Umkristallisiert wurde es aus Wasser unter Zusatz von wenig Überchlorsäure. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verpufft es ebenfalls.

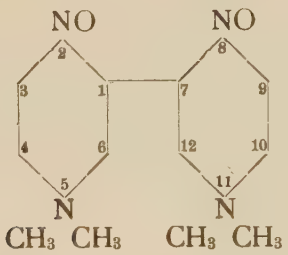
Es besitzt die Zusammensetzung



0,1811 g ergaben 13,2 ccm N (21° 719 mm),
0,2176 g „ 0,4504 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{21}N_2ClO_4$:	Gef.:
C 56,39%	56,45%
H 6,17%	6,42%
N 8,22%	8,01%

2,8-Dinitroso-5,11-Tetramethyldiaminobiphenyl.



Versetzt man die mit Wasser verdünnte Lösung von 2 g Tetramethyl-m,m'-diaminobiphenyl in wenig konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von überschüssigem Natriumnitrit (etwas mehr als zwei Moleküle) und läfst die Flüssigkeit über Nacht stehen, so erhält man einen schmutzig rotbraunen Niederschlag, der sich in konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure mit prachtvoll dunkelroter Farbe löst. Da er sich nicht umkristallisieren läfst, wurde er zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit durch Einwerfen von Eisstückchen gekühlt, und mit eisgekühltem Ammoniak wieder ausgefällt. Der dabei entstandene olivgrüne Niederschlag wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und die Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Der Körper bildet dann nach dem Trocknen eine dunkel grünlich-braune amorphe, sehr elektrische Substanz. Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt schon bei 102° zu sintern und schmilzt erst bei 158—159° ganz zusammen.

Die Verbindung durch Umlösen in kristallisierter Form zu erhalten, gelang nicht.

0,1225 g ergaben 20,5 ccm N (15° 719 mm).

Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_2$:	Gef.:
N 18,79%	18,76%

Hydroxylderivate des Biphenyls und ihre Eigenschaften.

Da die in der Literatur vorhandenen Angaben über Hydroxylderivate des Biphenyls zum Teil recht lückenhaft, zum Teil nicht exakt sind, so unterzog ich die wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse einer ergänzenden Untersuchung, deren Ergebnisse im folgenden wiedergegeben werden.

p-Oxybiphenyl.[30])

Der gegebene Weg zur Darstellung von p-Oxybiphenyl war der der Darstellung über die Diazoverbindung des p-Aminobiphenyls. Da die Salze dieser Base in Wasser nur schwer löslich sind, mufste eine Suspension des festen Chlorhydrates diazotiert werden. Um letzteres in sehr feiner Verteilung zu erhalten, löste ich 10 g p-Aminobiphenyl in Äther und gofs diese Lösung in verdünnte Salzsäure, entfernte durch Aufblasen von Wasserdampf den Äther und diazotierte dann die Suspension nach erfolgter Abkühlung. Die Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wurde nach einigem Stehen in verdünnte, kochende Schwefelsäure eingegossen, und zwar so langsam, dafs die Flüssigkeit immer im Kochen blieb. Da die Diazoverbindung verhältnismäfsig recht beständig ist, mufste dreiviertel Stunden gekocht werden, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Aus dem in braunen Flocken ausgeschiedenen Reaktionsprodukt wurde durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Wasser das Phenol extrahiert. Es schied sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit als kristallisiertes, fast weifses Pulver vom Schmelzpunkt 154° ab.

30) Vgl. Hübner, Ann. d. Chem. 209, 348.

Schmelzpunkt nach Hübner[31]) 151—152°.

In kaltem Wasser ist es aufserordentlich wenig löslich, auch heifses Wasser nimmt nur wenig von der Verbindung auf. Im Gegensatz zu den Angaben Hübners[32]) fand ich, dafs es mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig ist.

3-Nitro-4-oxybiphenyl.

Da, wie im vorausgehenden gezeigt wurde, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-p-aminobiphenyl nicht zu einem dem Nitroso-dimethylanilin entsprechenden Nitrosokörper, sondern zu einer anders konstituierten Nitroverbindung führte, war zu erwarten, dafs die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das p-Oxybiphenyl nicht zu einem Analogon des p-Nitrosophenols führen würde.

Meine Versuche bestätigten diese Erwartung, denn es zeigte sich, dafs man auch hier eine Nitroverbindung erhält, in der die Nitrogruppe sich in o-Stellung zu dem bereits vorhandenen Substituenten befindet.

2 g p-Oxybiphenyl wurden in 50 ccm 20 proz. Natronlauge gelöst, stark verdünnt und mit 10 g Natriumnitrit versetzt. Dazu fügte ich langsam unter Eiskühlung 250 ccm einer ungefähr 18 proz. Schwefelsäure. Im Verlauf mehrerer Stunden, während deren die Flüssigkeit in Eis stehen blieb, schied sich das Reaktionsprodukt als feinpulveriger gelber Niederschlag aus.

Zu seiner Reinigung erwies sich am zweckmäfsigsten der Weg über die Natriumverbindung. Ich verfuhr dabei so, dafs ich das gelbe Produkt in sehr verdünnter Natronlauge löste, die Lösung filtrierte und dann mit starker Natronlauge versetzte, wobei ein Niederschlag entstand. Beim Erhitzen der Flüssigkeit ging derselbe in Lösung; beim langsamen Erkalten schied sich das reine Natriumsalz in Form schöner, ziegelroter Blätter mit schwachem Metallglanz (Bronzeton) aus.

Das rote Natriumsalz wurde nun in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther aufgenommen.

---

31) Ann. d. Chem. 209, 348.
32) loc. cit.

Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand, der beim Reiben erstarrte, wurde zur Reinigung in wenig Eisessig warm gelöst und nach dem Erkalten durch sehr vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Auf diese Weise erhielt ich das m-Nitro-p-oxybiphenyl schön kristallisiert in Form gelber, feiner, verzweigter Nädelchen vom Schmelzpunkt 68°.

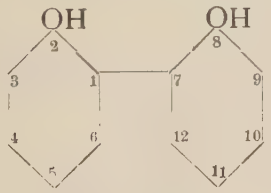
I. 0,1102 g ergaben 0,2723 g CO_2 und 0,0451 g H_2O,
0,1964 g „ 11,6 ccm N (17° 726 mm),
II. 0,2830 g „ 0,6981 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_9NO_3$:	Gef.:	
C 66,98%	67,39%	67,27%
H 4,19%	4,58%	4,27%
N 6,51%	6,64%	—

Für die Konstitution der Verbindung kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, der Körper konnte entweder p-Oxy-p'-Nitrobiphenyl sein, oder die in der Überschrift formulierte Verbindung. Da die Reduktion nicht zu dem bereits bekannten, von E. Täuber[33]) beschriebenen p'-Amino-p-oxybiphenyl führte, sondern zu einer Amino-oxyverbindung mit anderen Eigenschaften, mufs die Verbindung als 3-Nitro-4-oxybiphenyl aufgefafst werden.

Latschinoff[34]) erhielt durch Behandeln von 3 Teilen p-Oxybiphenyl mit 4 Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 und Destillation mit Wasserdampf ein Nitro-oxybiphenyl, für das er den Schmelzpunkt 67° angibt, und das wohl mit dem von mir erhaltenen identisch sein dürfte.

2,8-Dioxybiphenyl (o,o'-Biphenol).



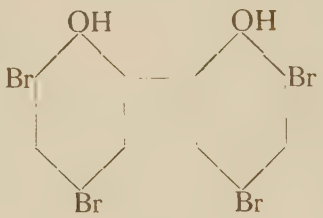
o,o'-Biphenol wird technisch durch Verschmelzen von Rohfluoren mit Kali bei 300° erhalten[35]). Es stand mir in gröfserer

33) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2628 (1894).
34) Vgl. Beilstein, Handbuch II, 895.
35) Vgl. Krämer und Weifsgerber, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1662 (1901) und D.R.P. Nr. 130679 (1902).

Menge aus der Fabrik für Teer- und Erdöl-Industrie in Berlin zur Verfügung.

3,5,9,11-Tetrabrom-2,8-dioxybiphenyl.

Analog dem Tribromphenol liefs sich das entsprechende Tetrabrombiphenol



durch Bromieren des o,o'-Biphenols leicht erhalten.

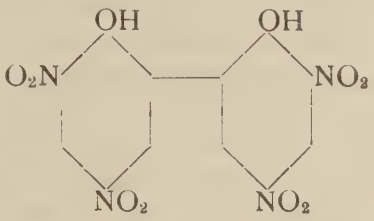
10 g Biphenol wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und hiezu eine Lösung von 45 g Brom in 35 ccm Eisessig gegeben. Die Mischung erwärmte sich und es entwich reichlich Bromwasserstoff. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann mehrere Stunden sich selbst überlassen. Dabei erstarrte der Kolbeninhalt vollständig zu einem Kristallbrei.

Das Tetrabrombiphenol bildet schöne weifse Nadeln, die sich aus Benzol oder Eisessig gut umkristallisieren lassen und den Schmelzpunkt 205° zeigen.

0,3287 g ergaben 0,3496 g CO_2 und 0,0414 g H_2O,
0,3310 g „ 0,4953 g AgBr.

Ber. für $C_{12}H_6Br_4O_2$:	Gef.:
C 28,69%	29,00%
H 1,19%	1,40%
Br 63,74%	63,67%

3,5,9,11-Tetranitro-2,8-dioxybiphenyl.



Wie das o,o′-Biphenol bei der Behandlung mit Brom eine dem Tribromphenol analoge Verbindung gibt, so läfst sich bei der Nitrierung ein der Pikrinsäure entsprechender Tetranitrokörper erhalten.

10 g Biphenol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure versetzt. Dabei fiel ein gelb gefärbter Körper aus, der aus Eisessig umkristallisiert schöne, gelbe, rechteckige Blättchen bildete.

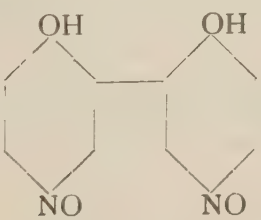
Er schmilzt bei 241,5° unter Zersetzung.

0,2148 g ergaben 30,6 ccm N (19° 707 mm).

Ber. für $C_{12}H_6N_4O_{10}$:	Gef.:
N 15,30%	15,39%

Wie die Pikrinsäure bildet die Verbindung ein verhältnismäfsig leicht lösliches Natriumsalz, dagegen eine schwer lösliche Kaliumverbindung. Versetzt man nämlich die Lösung in verdünnter Natronlauge mit einem Kaliumsalz, z. B. Kaliumchlorid, so scheidet sich das Kaliumphenolat in schönen, roten Nadeln aus.

2,8-Dioxy-5,11-dinitrosobiphenyl.



Gegen salpetrige Säure verhält sich das o,o′-Biphenyl ganz wie das Phenol, indem es eine entsprechende Nitrosoverbindung bildet.

10 g o,o'-Biphenyl wurden in 100 ccm 20 proz. Natronlauge gelöst und mit 20 g Natriumnitrit versetzt. In diese auf 500 ccm verdünnte Lösung liefs ich eine kalte Mischung von 180 g konzentrierter Schwefelsäure und 500 ccm Wasser langsam unter Eiskühlung einfliefsen. Nach zweistündigem Stehen wurde der gebildete braune Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Die so dargestellte Substanz bildet chokoladbraune, büschelförmig vereinigte Nädelchen. Sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter schwacher Verpuffung.

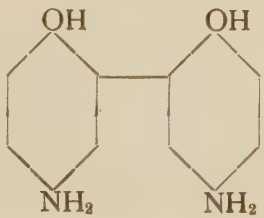
Sie ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol; wenig löslich in Äther; mit Phenol-Schwefelsäure gibt sie die Liebermannsche Reaktion.

Natronlauge löst die Verbindung mit tiefbrauner Farbe.

0,1311 g ergaben 13,8 ccm N (18° 716 mm).

Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$:	Gef.:
N 11,48%	11,63%

Durch Reduktion läfst sich die Verbindung überführen in 2,8-Dioxy-5,11-diaminobiphenyl



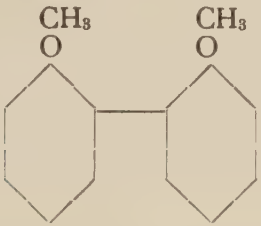
7 g Dinitrosobiphenol wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 42 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure eine Stunde gekocht. Dann wurde auf ungefähr 1½ Liter verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, wobei sich das Chlorhydrat des Diaminobiphenols in schönen, sternförmig vereinigten Nadeln abschied.

Das Chlorhydrat der Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser; aus seiner Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure das schwer lösliche Sulfat, das zur Analyse zweimal aus ganz verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert wurde.

I. 0,3296 g ergaben 23,8 ccm N (21° 716 mm),
II. 0,2240 g „ 16,6 ccm N (19° 718,5 mm),
0,3977 g „ 0,2611 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}N_2SO_6 . 2H_2O$:		Gef.:	
		I.	II.
N	8,00%	7,89%	8,17%
S	9,14%	—	9,02%

o,o'-Dimethoxybiphenyl (o,o'-Dianisol).



Jannasch und Koelitz[36]) haben diese Verbindung auf ziemlich umständliche Art aus o-Jodanisol in Xylol mit Natriummetall hergestellt. Ich fand, dafs o,o'-Biphenol sich mit Dimethylsulfat sehr leicht in die zweifach methylierte Verbindung überführen läfst.

Zu 10 g Biphenol, gelöst in 60 ccm ca. 20 proz. Natronlauge, wurden in einer Portion 40 g Dimethylsulfat zugegeben. Die Mischung erwärmte sich und nahm saure Reaktion an, wobei sich gleichzeitig ein weifser Niederschlag bildete. Nachdem nun noch Natronlauge bis zum Eintritt alkalischer Reaktion zugefügt war, wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt.

Er wurde aus Eisessig umkristallisiert und bildete dann schöne, spiefsige Prismen vom Schmelzpunkt 155°, der mit den Angaben obiger Autoren[37]) übereinstimmt.

Salpetrige Säure wirkt auf diese Verbindung nicht ein.

---

36) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1745 (1898).
37) loc. cit.

2,10-Dioxybiphenyl (o,p'-Biphenol).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Lösung von 5 g Diphenylinchlorhydrat in ca. 300 ccm Wasser mit 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, dann mit Eis gekühlt und mit 2,7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert. Schliefslich wurden noch 30 ccm einer 20 proz. Schwefelsäure zugegeben.

Die Lösung wurde nun bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Beim Abkühlen der Flüssigkeit schied sich das o-p'-Biphenol sehr langsam in schönen grofsen Nadeln ab.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 167,5°.

0,1864 g ergaben 0,5269 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$:	Gef.:
C 77,42%	77,10%
H 5,38%	5,50%

Herzig[38]) erhielt durch Verschmelzen von Phenolorthosulfosäure mit Kaliumhydroxyd ebenfalls die Verbindung, die aber nicht ganz rein gewesen sein kann, da sie nach seinen Angaben schon bei 156—158° schmolz. Auch Lincke[39]) scheint die Verbindung durch Verschmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kali erhalten zu haben, aber ebenfalls nicht in reinem Zustand, da er den Schmelzpunkt mit 156° angibt.

Orthochinoide Derivate des Biphenyls.

Während parachinoide Verbindungen des Biphenyls mit dem Bindungsschema

---

38) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2233 (1880).
39) Kolbe, Journal f. prakt. Chem. 8, 43 (1874).

bereits in gröfserer Zahl und zum Teil schon seit langer Zeit bekannt sind, ist bis jetzt das o,o′-Diphenochinon mit der Valenzgruppierung

noch nicht dargestellt worden.

Willstätter und Kalb[40]) haben bereits versucht, das o,o′-Diphenochinon durch Oxydation von o,o′-Biphenol nach der bekannten Willstätterschen Methode mittels Silberoxyd und auch mittels Bleidioxyd zu erhalten. Ihre Versuche verliefen aber resultatlos.

Da, wie aus der Existenz der unten beschriebenen Chlorimide dieser Chinone hervorgeht, eine orthochinoide Valenzgruppierung beim Biphenyl recht wohl möglich ist, habe ich die Versuche dieser Darstellung des o,o′-Diphenochinons und auch des o,p′-Diphenochinons wieder eingehend aufgenommen. Es ergab sich dabei, dafs sich das o,o′-Biphenol zwar zu einem gefärbten Oxydationsprodukt, zweifellos dem o,o′-Diphenochinon verwandeln läfst, dafs aber eine Reindarstellung dieser Verbindung wegen ihrer aufserordentlichen Unbeständigkeit unmöglich ist.

Das o,p′-Biphenol dagegen erwies sich gegenüber allen angewandten Oxydationsmitteln beständig.

o,o′-Diphenochinon und Biphenylensuperoxyd.

Wenn man eine Lösung von o,o′-Biphenol in absolut trockenem Äther mit frisch bereitetem, wasserfreien Silberoxyd[41]) schüttelt, so nimmt die Lösung sehr rasch eine schöne

40) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1233 (1905) und auch Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3483 (1906).

41) Vgl. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4606 (1904) und Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4765 (1904).

rote Färbung an. Die Lösung enthält dann zweifellos eine gewisse Menge des gesuchten Chinons, denn sie scheidet beim Durchschütteln mit angesäuerter Jodkaliumlösung etwas Jod aus. Sucht man das Chinon durch Eindampfen der roten Lösung im Vakuum-Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur zu isolieren, so tritt bald eine vollkommene Veränderung ein, indem die Flüssigkeit eine schmutzig grüne Färbung annimmt. Als Rückstand bleibt dann ein harziges Produkt, das keine oxydierenden Eigenschaften mehr besitzt, also durch Zersetzung des primär gebildeten Chinons entstanden ist.

Ganz ähnlich verläuft die Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf o,o'-Biphenol in wasserfreiem Benzol als Lösungsmittel.

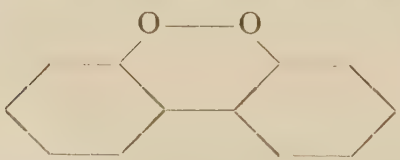
Anders war das Resultat, als die trockene benzolische Lösung von o,o'-Biphenol einige Zeit mit trockenem Bleidioxyd am Rückflufskühler gekocht wurde. Das Biphenol geht nämlich dabei in eine in kaltem Benzol schwer lösliche Verbindung über, die sich aus dem Bleidioxyd mit heifsem Eisessig ausziehen und aus der erhaltenen Eisessiglösung mit Wasser ausfällen läfst.

Das so erhaltene Produkt besitzt zwar die prozentische Zusammensetzung des gesuchten o,o'-Diphenochinons, kann aber seinen Eigenschaften nach nicht als dieses selbst angesprochen werden. Es stellte einen zunächst gelblich braunen, kristallinischen Niederschlag dar, der durch Lösen in heifsem Benzol und Ausfällen mit Ligroin in amorphen, fast farblosen Flocken erhalten wurde.

0,1831 g ergaben 0,5287 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_8O_2$:	Gef.:
C 78,26%	78,75%
H 4,35%	4,99%

Vermutlich stellt das Produkt das Biphenylensuperoxyd



dar.

In Äther ist die Verbindung unlöslich, leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Sie neigt zur Verharzung: bei öfterem Umkristallisieren wird sie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

o,o′-Diphenochinondichlordiimid.

Bessere Resultate ergaben meine Versuche, statt der genannten Chinone selbst deren Chinondichlordiimide darzustellen.

Behandelt man nämlich eine salzsaure Lösung von o,o′-Diaminobiphenyl mit Natriumhypochloritlösung, so entsteht sofort als gelbbrauner Niederschlag eine Verbindung, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften zweifellos als o,o′-Diphenochinondichlordiimid anzusprechen ist.

Zur Darstellung der Verbindung löst man 2 g o,o′-Diaminobiphenyl in verdünnter Salzsäure, verdünnt die Lösung auf das Volumen von 1 Liter und versetzt unter Eiskühlung und beständigem Umrühren mit der berechneten Menge verdünnter Natriumhypochloritlösung (3 Moleküle NaOCl auf 1 Mol. Diaminobiphenyl). Der voluminöse, gelbbraune, amorphe Niederschlag wird nach kurzem Stehen auf ein gehärtetes Filter abgesaugt, gut ausgewaschen und zwischen gehärtetem Filtrierpapier in einer starken Presse vollständig ausgepreſst. Den erhaltenen festen Preſskuchen verreibt man und trocknet schlieſslich die Substanz möglichst rasch im Vakuum über Schwefelsäure. Das starke Auspressen ist notwendig, weil sich die Verbindung bei langsamem Trocknen leicht zersetzt.

Im trocknen Zustande ist die Verbindung ein chokoladebraunes Pulver. Sie ist in Alkohol und in Chloroform ziemlich löslich, viel weniger in Äther, fast unlöslich in Ligroin und in Wasser. Die Versuche, die Substanz durch Umlösen kristallisiert zu erhalten, miſslangen infolge ihrer Zersetzlichkeit. Beim Erhitzen im Röhrchen über der freien Flamme verpufft sie wie

p,p′-Diphenochinondichlordiimid. Gujaktinktur[42]) wird von der alkoholischen Lösung gebläut.

I. 0,2522 g ergaben 0,5288 g CO_2 und 0,0736 g H_2O,
0,1826 g „ 17,6 ccm N (15° 696 mm),
0,2015 g „ 0,2314 g AgCl,
II. 0,2274 g „ 21,8 ccm N (18° 718 mm).

Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_2$:		Gef.: I.	II.
C	57,37%	57,18%	—
H	3,18%	3,26%	—
N	11,15%	10,71%	10,65%
Cl	28,28%	28,41%	—

Verwendet man bei der Darstellung einen Überschufs von Natriumhypochlorit, so fällt das Produkt viel heller und körniger aus; es enthält dann aber den Analysen nach auch im Kern Chlor.

o,p′-Diphenochinondichlordiimid.

Ganz entsprechend entsteht aus dem o,p′-Diaminobiphenyl, dem sogenannten Diphenylin bei Einwirkung von Natriumhypochlorit[43]) das o,p′-Diphenochinondichlordiimid.

Seine Darstellung entspricht in allen Punkten vollkommen derjenigen von o,o′-Diphenochinondichlordiimid. In trockenem Zustand ist der Körper lederbraun. Auch er verpufft beim

---

42) Dieses von Schär (Berner Mitteilungen 1867 Nr. 619) mitgeteilte Reagens auf Chinone wurde neuerdings wieder von Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1234 (1905), empfohlen.

43) G. Schultz hat bereits im Jahre 1881 gefunden, dafs Diphenylin in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk eine braunrote Fällung gibt. (Ann. d. Chem. 207, 355.)

Erhitzen im Röhrchen und bläut Gujakharztinktur, allerdings wesentlich schwächer. Er ist in Chloroform leicht löslich, weniger in Äther, fast gar nicht in Alkohol und ganz unlöslich in Wasser.

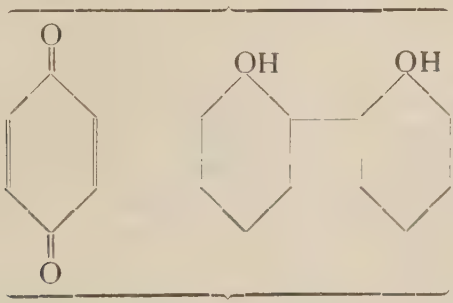
Wegen der grofsen Zersetzlichkeit der Substanz und der Unmöglichkeit, sie durch Umkristallisieren zu reinigen, gelang es leider nicht, sie in ganz reinem Zustand zu erhalten.

0,2810 g ergaben 0,6170 g CO_2 und 0,0856 g H_2O,
0,2988 g „ 29,8 ccm N (17° 723 mm),
0,2220 g „ 0,2375 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_2$:	Gef.:
C 57,37%	59,88%
H 3,18%	3,41%
N 11,15%	11,17%
Cl 28,28%	26,69%

Chinhydron aus o,o'-Biphenol und Benzochinon.

Während die Isolierung des Oxydationsproduktes aus o,o'-Biphenol, des o,o'-Diphenochinons, wegen seiner aufserordentlichen Zersetzlichkeit unmöglich ist, gelingt es leicht, das Chinhydron aus o,o'-Biphenol und Benzochinon zu fassen. Diese beiden Komponenten vereinigen sich glatt in monomolekularen Mengenverhältnissen zum Chinhydron



5 g Chinon (1 Mol.) und 8,6 g o,o'-Biphenol (1 Mol.) wurden in 100 ccm Benzol in der Wärme gelöst, die Lösung

dann filtriert und erkalten lassen. Dabei schied sich ein in prachtvollen rotbraunen Nadeln mit Diamantglanz kristallisierender Körper aus.

Er läfst sich aus Benzol gut umkristallisieren und schmilzt bei 95° unter Zersetzung.

In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit grünblauer Farbe löslich.

0,3300 g ergaben 0,8866 g CO_2 und 0,1461 g H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$:	Gef.:
C 73,47%	73,27%
H 4,76%	4,95%

Versuche zur Darstellung von p-Nitrosobiphenyl.

Das in monomolekularem Zustand blaugrüne Nitrosobenzol kondensiert sich in festem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur zur farblosen, dimolekularen Modifikation der Bis-nitrosylverbindung. Die Untersuchungen der Biphenylreste enthaltenden Triarylmethyle haben nun ergeben, dafs die Biphenylgruppe zu ihrer Absättigung einen viel höheren Valenzbetrag beansprucht als die Phenylgruppe. Es schien mir demzufolge nicht ausgeschlossen, dafs im Nitrosobiphenyl der Biphenylrest so viel von dem Valenzgehalt der Nitrosogruppe beansprucht, dafs die Verbindung auch in festem Zustand monomolekular bleibt. Leider ist es mir trotz vielfältiger Bemühungen nicht gelungen, p-Nitrosobiphenyl darzustellen, da die für die Darstellung von Nitrosobenzol gangbaren Wege nicht zum Ziele führten.

Beim Versuch, das p-Nitrosobiphenyl durch Oxydation von p-Aminobiphenyl nach der bekannten Methode Caros[44]) mittels Caroscher Säure zu erhalten, zeigte sich, dafs die Oxydation beim Azoxybiphenyl wegen der Unlöslichkeit dieses Körpers stehen blieb.

Auch die elegante Methode, nach welcher B. Oddo[45]) durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Magnesiumbrombenzol mit guter Ausbeute Nitrosobenzol dargestellt hat, lieferte in ihrer Übertragung auf die Biphenylreihe nicht das gewünschte Nitrosobiphenyl, sondern neben undefinierten Produkten den Kohlenwasserstoff Biphenyl.

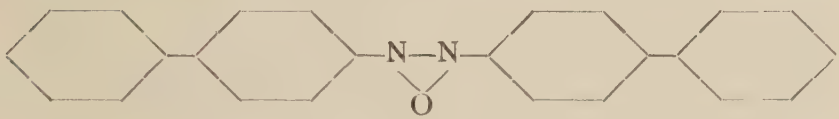
---

44) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1898, 845, und D.R.P. Nr. 110575 (1900).
45) Gaz. chim. 39, 659 (1909, I).

Die Oxydation von p-Aminobiphenyl mittels Caroscher Säure wurde auf folgende Weise ausgeführt:

4 g p-Aminobiphenyl wurden in 70 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von Caroschem Reagens[46]) (18 g Kaliumpersulfat und 20 g konzentrierte Schwefelsäure in 100 ccm Eiswasser, neutralisiert mit Natriumkarbonat) 24 Stunden geschüttelt.

Die Ätherlösung färbte sich braungelb und es schied sich ein gelber Körper aus, der nach seinen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung als Azoxybiphenyl[47])



anzusprechen ist.

Er bildete aus Eisessig umkristallisiert haarfeine Nädelchen vom Schmelzpunkt 209°. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit tief braunroter Farbe löslich.

0,1762 g ergaben 12,8 ccm N (17° 714 mm).

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O$:	Gef.:
N 8,00%	8,03%

Der Versuch der Darstellung der Nitrosoverbindung nach der Grignardschen Methode wurde folgendermafsen ausgeführt:

In Anlehnung an die Methode von Oddo[48]) wurden in die Lösung von 10 g p-Brombiphenyl[49]) in 150 ccm absolut trockenem Äther 5 g sorgfältig nach der Methode v. Baeyers[50]) aktiviertes Magnesium eingetragen. Nach zweistündigem Kochen wurde vom ungelösten Magnesium abgegossen und Nitrosylchlorid[51]) in die Flüssigkeit eingeleitet. Die Flüssig-

46) D.R.P. 110575 (1900).
47) Vgl. Zimmermann, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1960 (1880).
48) loc. cit.
49) Vgl. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 207.
50) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2759 (1905).
51) Vgl. Girard und Pabst, Bull. soc. chim. [2] 30, 531.

keit färbte sich zuerst wenig grün, wurde aber dann sofort rot. Nach Zugabe von Eis wurde mit Natriumthiosulfat zur Entfernung des Jodes (aus dem aktivierten Magnesium) gewaschen und mit Wasserdampf destilliert, wobei ziemlich viel reines Biphenyl überging.

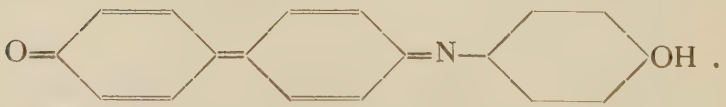
Als Rückstand blieb ein Harz, aus dem sich kein reines Produkt isolieren liefs.

Indophenol aus p-Amino-p'-oxybiphenyl und Phenol.

Die Analogie zwischen Hydrochinon und p,p'-Biphenol liefs vermuten, dafs auch zwischen p-Amidophenol und p-Amino-p'-oxybiphenyl gewisse Analogien bestehen. Diese Erwartung wurde bestätigt, als ich versuchte, das p-Amino-p'-oxybiphenyl mit Phenol zu einem Indophenol zu kondensieren.

In derselben Weise nämlich, wie das p-Amidophenol mit Phenol sich zu Indophenol zusammen oxydieren läfst, vereinigt sich das p-Amino-p'-oxybiphenyl mit Phenol zum entsprechenden Indophenol

oder



10 g p-Amino-p'-oxybiphenyl (dargestellt nach E. Täuber[52]) wurden in 50 ccm $^5/_1$ N. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 20 g Phenol in 50 ccm $^5/_1$ N. Natronlauge versetzt. Dann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Flüssigkeit wurde die berechnete Menge Natriumhypochloritlösung unter beständigem Umrühren in dünnem Strahl zugegossen. Es schied sich dann das Natriumsalz des

52) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2628 (1894).

Indophenols als fein kristallinischer blauer Körper aus. Nach kurzem Stehen wurde abfiltriert.

Zur Darstellung des freien Indophenols wurde das Natriumsalz mit wenig absolutem Alkohol verrieben und die Suspension auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Einleiten von Kohlensäure bildete sich dann eine weinrote Lösung des freien Indophenols, die nach dem Abfiltrieren vom Natriumkarbonat beim Erkalten das Indophenol in Form dunkelbrauner, kleiner Nadeln mit schwachem Bronzeton ausschied.

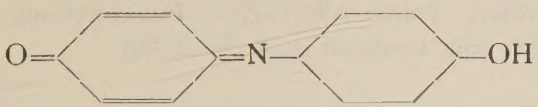
0,2319 g ergaben 10,6 ccm N (16° 716 mm).

Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N$:	Gef.:
N 5,05%	5,08%

Die Verbindung bildet in trockenem Zustand ein rotbraunes Pulver und schmilzt bei 184°.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe. In Wasser ist sie nur wenig löslich.

Auffallend ist die grofse Beständigkeit im Vergleich mit allen Indophenolen der Benzolreihe. Besonders das einfachste Indophenol



ist bekanntlich eine aufserordentlich unbeständige Verbindung.

Nach Art der gewöhnlichen Indophenole läfst sich das oben beschriebene Indophenol der Biphenylreihe mit Schwefelnatrium leicht in die Leukoverbindung überführen.

Zu ihrer Darstellung wurde das Natriumsalz des Indophenols in wenig Schwefelnatriumlösung aufgenommen und die Lösung mit Natriumbikarbonat ausgefällt. Es schied sich dann die Indophenol-Leukoverbindung in weifsen Flocken aus.

Lebenslauf.

Ich, Paul Hugo Keller, bin geboren am 4. November 1882 in Ebern, Unterfranken, als Sohn des Generalstaatsanwaltes am Kgl. Verw.-Ger.-Hofe Ferdinand Ritter von Keller und seiner Ehefrau Martha, geb. Gotthardt. Nach Absolvierung des Maximilians-Gymnasiums im Jahre 1902 studierte ich zunächst Maschinenbau an der technischen Hochschule zu München. Im Herbst 1903 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Das Verbandsexamen legte ich am 9. März 1906 ab, das Doktorandum im Juli 1907. 1907/08 diente ich als Einjähriger beim Inf.-Leib-Regt. Seit 1908 war ich mit meiner Doktor-Arbeit beschäftigt. Im Frühjahr 1909 und im Herbst 1910 war ich zu einer je achtwöchentlichen Übung einberufen. Durch Allerhöchste Entschliefsung vom 2. Juni 1911 wurde ich zum Leutnant d. R. befördert.